

Kualitas air laut – Bagian 7: Cara uji nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) dengan reduksi kadmium secara spektrofotometri



© BSN 2003

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar Isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
3.1 Prinsip.....	2
3.2 Bahan	2
3.3 Peralatan	3
3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji.....	4
3.5 Persiapan pengujian	4
3.6 Prosedur	6
3.7 Perhitungan	7
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu.....	8
4.1 Jaminan mutu	8
4.2 Pengendalian mutu.....	8
5 Rekomendasi.....	9
Lampiran A (informatif) Presisi dan akurasi.....	10
Lampiran B (normatif) Pelaporan.....	11
Bibliografi	12

Prakata

Dalam usaha untuk menyeragamkan teknik pengujian kualitas air laut sebagaimana telah ditetapkan dalam keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 02 Tahun 1988 tentang Baku Mutu Air, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter kualitas air laut sebagaimana yang tercantum didalam keputusan Menteri tersebut.

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini disusun dengan mengadaptasi beberapa metode standar, seperti ASTM, Standard Methods, dan JIS, yang dikerjakan dengan cara melakukan validasi metode. Secara Teknis, SNI ini disiapkan oleh Sub Panitia Teknis *Parameter Uji Kualitas Air* dari Panitia Teknis 207S, *Manajemen Lingkungan* dan telah disepakati dalam rapat konsensus pada tanggal 29 Oktober 2002 di Jakarta.



Kualitas air laut – Bagian 7: Cara uji nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) dengan reduksi kadmium secara spektrofotometri

1 Ruang lingkup

Standar ini digunakan untuk penentuan nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ dalam air laut dengan reduksi kadmium secara spektrofotometri pada kisaran kadar 0,05 mg/l - 1,00 mg/l.

Standar ini digunakan untuk contoh uji air laut yang tidak berwarna.

2 Istilah dan definisi

2.1

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.2

larutan induk nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$

larutan yang dibuat dengan cara melarutkan 0,7218 gram kristal kalium nitrat, KNO_3 dengan air suling bebas nitrat dan mempunyai kadar $\text{NO}_3\text{-N}$ 100 mg/l

2.3

larutan baku

larutan induk yang diencerkan dengan air suling bebas nitrat, dan mempunyai kadar nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 10 mg/l.

2.4

larutan kerja

larutan baku yang diencerkan dengan air laut buatan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi, dan mempunyai kisaran kadar nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,0;0,05;0,10;0,20;0,50;1,0 mg/l

2.5

air laut buatan

air suling bebas nitrat yang ditambah dengan bahan kimia tertentu sehingga mempunyai sifat-sifat yang mendekati sifat air laut alamiah

2.6

larutan blanko atau air suling bebas nitrat

air suling yang tidak mengandung nitrat atau mengandung nitrat dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi

2.7

kertas saring bebas nitrat

kertas saring yang bahan bakunya tidak mengandung nitrat, misalnya kertas saring yang terbuat dari selulosa asetat

2.8

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus

2.9

blind sample

larutan baku dengan kadar tertentu

2.10

spike matriks

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

2.11

CRM (Certified Reference Material)

bahan standar bersertifikat yang tertelusur ke sistem nasional atau internasional

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Senyawa nitrat dalam contoh uji air laut direduksi menjadi nitrit oleh butiran kadmium (Cd) yang dilapisi dengan tembaga (Cu) dalam suatu kolom. Senyawa nitrit akan bereaksi dengan sulfanilamid dalam suasana asam menghasilkan senyawa diazonium yang sebanding dengan banyaknya senyawa nitrit dalam contoh uji. senyawa diazonium tersebut kemudian bereaksi dengan n-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida (NED dihidroklorida) membentuk senyawa azo yang berwarna merah muda. Senyawa azo yang terbentuk ekuivalen dengan banyaknya senyawa diazonium yang ekuivalen dengan banyaknya nitrit dalam contoh. Warna merah muda yang terbentuk diukur absorbansinya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang optimal di sekitar 543 nm.

3.2 Bahan

- a) Air suling bebas nitrat;
- b) Kertas saring bebas nitrat berukuran pori 0,45 μm ;
- c) Serbuk kalium nitrat, KNO_3 ;

d) Serbuk natrium nitrit, NaNO_2 ;

e) Air laut buatan;

Larutkan 31,0 gram NaCl ; 10,0 gram $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan 0,05 gram $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan 800 ml air suling bebas nitrat dalam labu ukur 1000 ml. Tepatkan sampai tanda tera. Simpan dalam botol gelas.

f) Butir kadmium (Cd) ukuran 20-100 mesh;

g) Asam klorida, HCl 6 N;

Masukkan 50 ml HCl pekat ke dalam gelas piala 250 ml yang berisi 50 ml air suling bebas nitrat.

h) Larutan CuSO_4 2%;

Larutkan 20 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dalam 500 ml air suling bebas nitrat, lalu tepatkan menjadi 1000 ml.

i) Butir kadmium-tembaga, Cd-Cu

Cuci 25 gram butir kadmium (20-100 mesh) dengan HCl 6 N lalu bilas dengan air sampai pH netral. Rendam butir Cd dengan 100 ml larutan CuSO_4 2% selama 5 menit sampai warna biru memucat. Buang larutannya, dan ulangi langkah ini dengan larutan CuSO_4 2% baru sampai terbentuk endapan coklat. Bilas dengan air untuk menghilangkan endapan Cu .

j) Larutan pekat $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$

Larutkan 13,0 gram NH_4Cl dan 1,7 gram dinatrium-EDTA dalam 900 ml air suling bebas nitrat. Atur pH 8,5 dengan NH_4OH pekat lalu tepatkan menjadi 1000 ml.

k) Larutan $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ encer

Encerkan 300 ml $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ pekat dengan air suling bebas nitrat menjadi 500 ml

l) Larutan pewarna

Ke dalam 800 ml air suling bebas nitrat tambahkan 100 ml H_3PO_4 85% dan 10 gram sulfanilamid. Setelah larut tambahkan 1 gram n-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida (NED dihidroklorida), kocok sampai larut. Tepatkan menjadi 1000 ml dengan air suling bebas nitrat. Larutan ini stabil selama 1 (satu) bulan dengan penyimpanan dalam botol gelap pada temperatur 4°C (*refrigerator*).

3.3 Peralatan

a) Spektrofotometer;

b) Alat pengukur pH;

c) Labu ukur 50 ml, 100 ml, 1000 ml;

d) Pipet ukur 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; dan 10 ml;

e) Gelas ukur 50, 100 ml, 200 ml;

- f) Gelas piala 100 ml, 250 ml dan 1000 ml;
- g) Tabung reaksi 50 ml bertutup;
- h) Oven;
- i) Desikator;
- j) Kolom reduksi;
- k) Timbangan analitik;
- l) Botol semprot.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

- a) Saring air suling bebas nitrat melalui kertas saring bebas nitrat yang berukuran pori 0,45 μm , tampung hasil saringan. Larutan ini digunakan sebagai blanko penyaringan.
- b) Saring contoh uji dengan kertas saring bebas nitrat yang berukuran pori 0,45 μm .
- c) Masukkan contoh uji ke dalam botol gelas berwarna gelap bebas dari kontaminasi nitrat.
- d) Apabila tidak dapat segera dianalisis maka contoh uji diawetkan dengan menambahkan asam sulfat, H_2SO_4 2 ml per liter contoh uji dan disimpan pada temperatur 4°C tidak lebih dari 48 jam.

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan larutan induk nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 100 mg/l

- a) Keringkan serbuk kalium nitrat, KNO_3 dalam oven pada temperatur 105°C selama 24 jam, kemudian dinginkan dalam desikator.
- b) Timbang 0,7218 gram kalium nitrat, KNO_3 , kemudian larutkan dengan 100 ml air suling bebas nitrat di dalam labu ukur 1000 ml.
- c) Tepatkan sampai pada tanda tera.
- d) Awetkan dengan menambahkan CHCl_3 2 ml per liter contoh uji.

3.5.2 Pembuatan larutan baku nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 10 mg/l

- a) Pipet 10 ml larutan induk nitrat ke dalam labu ukur 100 ml.
- b) Tambahkan air suling bebas nitrat sampai tepat tanda tera.
- c) Awetkan dengan menambahkan kloroform, CHCl_3 2 ml per liter contoh uji.

3.5.3 Pembuatan larutan kerja nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$

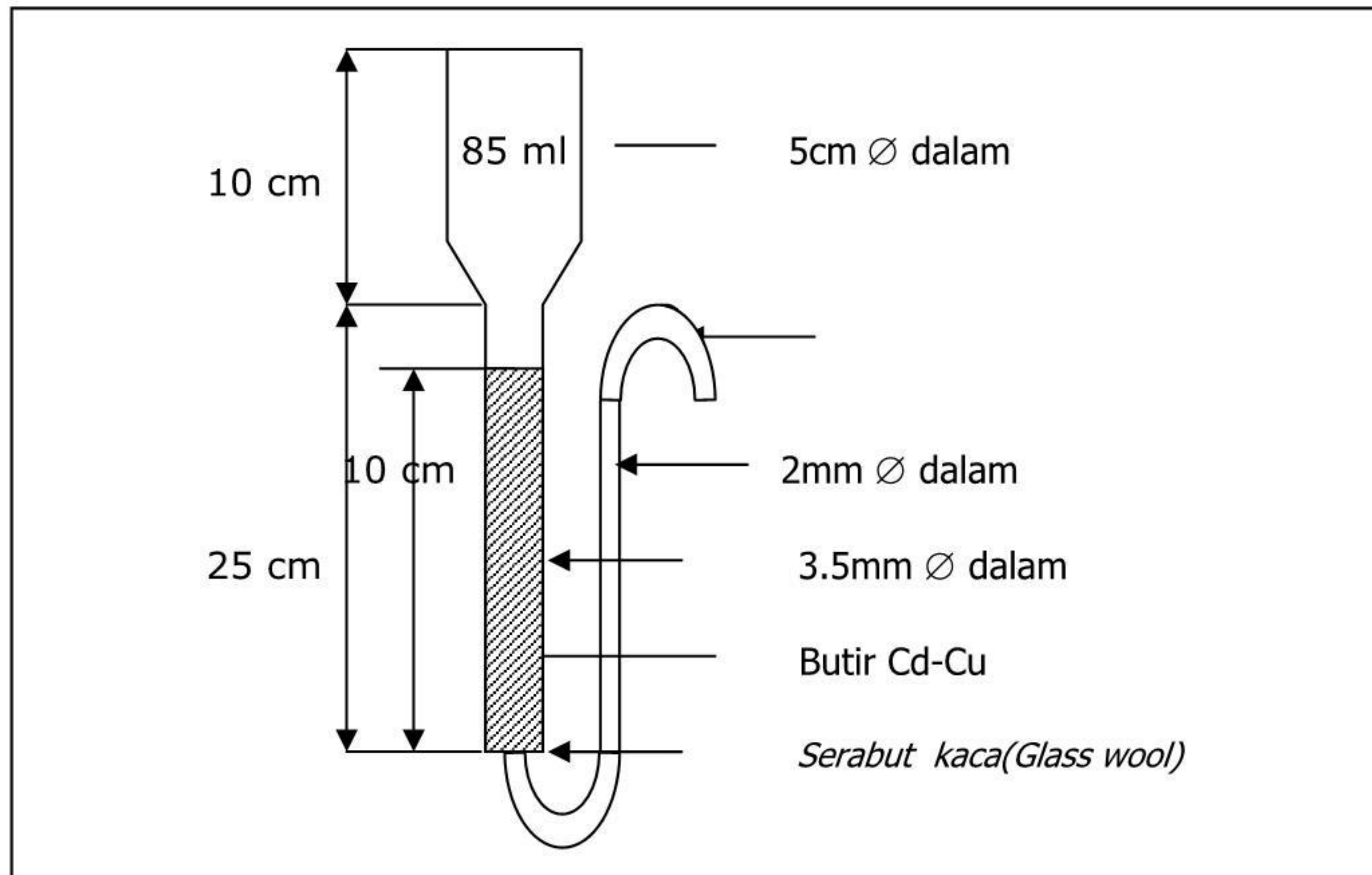
- a) Pipet 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; dan 10,0 ml larutan baku nitrat (10 mg/l) masing-masing ke dalam labu ukur 100 ml.
- b) Tambahkan air laut buatan sampai tepat tanda tera sehingga diperoleh konsentrasi nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 mg/l.

3.5.4 Pembuatan kolom reduksi

- a) Masukkan *glass wool* ke bagian bawah kolom reduksi, lalu isi dengan air suling bebas nitrat.
- b) Masukkan butir Cd-Cu secukupnya sehingga panjang kolom 18,5 cm. Jaga permukaan air selalu lebih tinggi dari butir Cd-Cu untuk mencegah gelembung udara terperangkap.
- c) Cuci kolom dengan 200 ml larutan NH_4Cl -EDTA encer.
- d) Atur kecepatan alir pada 7-10 ml/menit.
- e) Aktifkan kolom dengan melewati sedikitnya 100 ml larutan yang terdiri dari 25% standar $\text{NO}_3\text{-N}$ 1,0 mg /l dan 75% larutan NH_4Cl -EDTA pekat.
- f) Hitung efisiensi kolom dengan cara mereduksi minimal satu kadar larutan baku $\text{NO}_3\text{-N}$ lalu dibandingkan dengan larutan baku $\text{NO}_2\text{-N}$ dalam kadar yang sama. Jika efisiensi kolom dibawah 75% aktifkan kembali butir Cd-Cu seperti pada butir 3.2.i).

Cara menentukan efisiensi kolom reduksi adalah sebagai berikut:

- 1) Buat larutan nitrat dan nitrit secara terpisah dengan kadar yang sama.
 - 2) Lewatkan larutan nitrat melalui kolom reduksi.
 - 3) Ukur 50 ml larutan nitrat yang sudah direduksi dan 50 ml larutan nitrit.
 - 4) Tambahkan 2 ml larutan pewarna dan kocok.
 - 5) Baca absorbansinya dalam kisaran waktu antara 10 menit sampai 2 jam setelah penambahan larutan pewarna.
 - 6) Ukur absorbansinya pada panjang gelombang optimal di sekitar 543 nm.
- g) Kolom tidak perlu dicuci setiap melakukan reduksi antar contoh uji. Jika dalam waktu lama kolom tidak dipergunakan, lewatkan 50 ml larutan NH_4Cl -EDTA encer dan rendam butir Cd-Cu di dalamnya (jangan biarkan butir Cd-Cu kering).



Gambar 1 Kolom reduksi nitrat

3.5.5 Pembuatan kurva kalibrasi

- Optimalkan alat uji spektrofotometer sesuai petunjuk penggunaan alat untuk pengujian kadar nitrat.
- Ke dalam masing-masing 25 ml larutan kerja tambahkan 75 ml larutan $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ pekat lalu kocok.
- Lewatkan larutan di atas ke dalam kolom reduksi, atur kecepatan 7 ml -10 ml/menit.
- Buang 25 ml tampungan pertama.
- Selanjutnya tampung dalam labu.
- Ukur 50 ml larutan yang sudah direduksi dan masukkan ke dalam erlenmeyer 50 ml.
- Tambahkan 2 ml larutan pewarna dan kocok.
- Baca absorbansinya pada panjang gelombang optimum di sekitar 543 nm dalam kisaran waktu antara 10 menit sampai 2 jam setelah penambahan larutan pewarna.
- Buat kurva kalibrasi.

3.6 Prosedur

- Atur pH contoh uji antara 7-9 dengan menambahkan HCl atau NaOH.
- Siapkan 25 ml contoh uji di gelas piala 250 ml.
- Tambahkan 75 ml larutan $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ pekat kemudian kocok.
- Lewatkan larutan tersebut melalui kolom reduksi.
- Buang 25 ml tampungan pertama.

- f) Selanjutnya tampung 50 ml contoh uji yang sudah direduksi ke dalam tabung reaksi tertutup.
- g) Tambahkan 2 ml larutan pewarna kemudian kocok.
- h) Ukur absorbansinya dalam kisaran waktu antara 10 menit sampai 2 jam setelah penambahan larutan pewarna pada panjang gelombang optimal di sekitar 543 nm.
- i) Kadar yang terukur adalah kadar nitrat dan nitrit.
- j) Lakukan pengukuran blanko:
Ke dalam 25 ml air laut buatan di dalam gelas piala 250 ml, lakukan langkah 3.6 c) sampai dengan 3.6 h).
- k) Untuk kontrol kontaminasi pada kertas saring, lakukan juga langkah 3.6 c) dan 3.6 h) terhadap 25 ml blanko penyaringan pada langkah 3.4 a).
- l) Lakukan analisis duplo.
- m) Pembuatan *spike matriks*:
- 1) Ke dalam 20 ml contoh uji tambahkan 5 ml larutan kerja 2 mg/l. Kadar standar yang diperoleh 0,4 mg/l. Lakukan langkah 3.6 c) sampai dengan 3.6 h);
 - 2) Ke dalam 20 ml contoh uji tambahkan 5 ml air laut buatan. Lakukan langkah 3.6 c) sampai dengan 3.6 h).
- CATATAN Cara uji nitrat secara terpisah dilakukan terhadap 50 ml contoh uji air laut yang sama melalui prosedur 3.6 g) sampai dengan 3.6 h) (tanpa melalui kolom reduksi).

3.7 Perhitungan

3.7.1 Efisiensi kolom reduksi

Hitung efisiensi kolom reduksi dengan perhitungan sebagai berikut.

$$A = \frac{B}{C} \times 100\%$$

dengan pengertian:

A adalah prosen, % efisiensi;

B adalah absorbansi $\text{NO}_3\text{-N}$;

C adalah absorbansi $\text{NO}_2\text{-N}$.

3.7.2 Kadar nitrat

- a) Masukkan hasil pembacaan absorbansi contoh uji yang melewati kolom reduksi ke dalam kurva kalibrasi
- b) Masukkan hasil pembacaan absorbansi contoh uji yang tidak melewati kolom reduksi

- c) Kadar nitrat yang sebenarnya dalam contoh uji air laut sama dengan kadar nitrit dari hasil kolom reduksi dikurangi kadar Nitrit dalam contoh uji yang tidak melewati kolom reduksi

$$\text{NO}_3\text{-N mg / l} = A - B$$

dengan pengertian:

A adalah kadar $\text{NO}_2\text{-N}$ dari kolom reduksi;

B adalah kadar $\text{NO}_2\text{-N}$ tanpa melewati kolom reduksi.

3.7.3 Persen temu balik (% Recovery , % R)

$$\% R = \frac{A - B}{C} \times 100 \%$$

dengan pengertian:

A adalah kadar contoh uji yang *dispike*;

B adalah kadar contoh uji yang tidak *dispike*;

C adalah kadar standar yang diperoleh (*target Value*)

$$y = \frac{y}{v} \times c$$

dengan Pengertian:

y adalah volume standar yang ditambahkan (ml);

c adalah kadar nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ yang ditambahkan (mg/l);

v adalah volume akhir (ml).

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

- Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- Gunakan alat ukur yang terkalibrasi (terverifikasi).
- Gunakan air laut buatan untuk pembuatan blanko dan larutan kerja.
- Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum (*holding time*).

4.2 Pengendalian mutu

- Linieritas kurva Kalibrasi (r) harus $\geq 0,95$ dan intersepsi \leq batas deteksi.

- b) Lakukan analisis blanko untuk kontrol kontaminasi. Kadar nitrat dalam larutan blanko harus $<$ batas deteksi.
- c) Lakukan analisis duplo untuk kontrol ketelitian analisis. Perbedaan hasil analisis duplo adalah $<$ 25%.

5 Rekomendasi

Kontrol akurasi

a) Analisis CRM

Lakukan analisis CRM (*Certified Reference Material*) untuk kontrol akurasi. Larutan pekat CRM diencerkan dengan air laut buatan sampai konsentrasi 0,5 mg/l. Kemudian lakukan langkah 3.6 b) sampai dengan 3.6 h) dari 3.6.

b) Analisis *blind sample*.

c) Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115% atau sesuai dengan kriteria dalam sertifikat CRM.

d) Untuk kontrol gangguan matriks lakukan analisis *spike matriks*. Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115%.

e) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi analisis.

Lampiran A
(informatif)
Presisi dan akurasi

Validasi metode cara uji nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ dalam air laut dengan reduksi kadmium secara spektrofotometri telah dilakukan oleh 5 (lima) orang analis dalam satu laboratorium dengan waktu dan peralatan yang berbeda, memberikan simpangan baku (standar deviasi) antara 1,36 - 2,62.

Uji temu balik dilakukan terhadap contoh uji air laut yang ditambahkan larutan baku $\text{NO}_3\text{-N}$ dengan kadar nitrat, $\text{NO}_3\text{-N}$ 2,5 mg /l memberikan nilai antara 98,06 % - 100,69 %.



Lampiran B

(normatif)

Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut.

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman kurva kalibrasi.
- 5) Nomor contoh uji.
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 7) Batas deteksi.
- 8) Perhitungan.
- 9) Hasil pengukuran duplo.
- 10) Hasil pengukuran blanko.
- 11) Hasil pengukuran persen *spike matriks* dan *CRM* atau *blind sample*.
- 12) Kadar nitrat dalam contoh uji.

Bibliografi

Hutagalung, Horas P., Dkk (Editor) 1997, *Metode Analisis Air Laut, Sedimen dan Biota*, Buku 2, Jakarta : P3O-LIPI.

Leonore S.F. Cleveri et al. 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, No. 3112, 20th Edition, Washington DC : APHA, AWWA, WEF.

SNI 19-4190-1996, *Rujukan karya tulis*, Jakarta : DSN.











BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3,4,7,10
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id